



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55128435 A**(43) Date of publication of application: **04 . 10 . 80**

(51) Int. Cl.

B29D 9/02
B29D 7/02
(21) Application number: **54035685**(22) Date of filing: **28 . 03 . 79**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**
(72) Inventor:
OTSUKI AKIRA
ISHINO HIROKICHI
SAKAI YUTAKA
TSUCHIKO SUSUMU
YAMASO TAKAHIKO
YOSHINO TAKU
(54) **MANUFACTURE OF LAMINATED BODY**

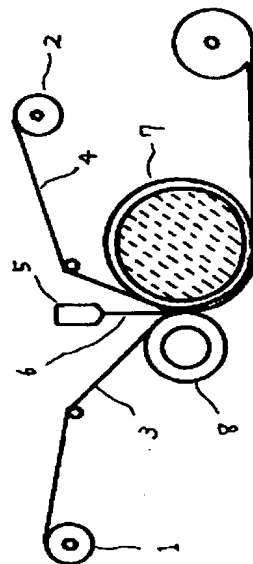
is pressed there for 0.1W5 sec.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

PURPOSE: To prepare at high speed a laminated body with excellent adhesive strength by a method wherein a specified resin belonging to a polyolefin system is laminated between two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film.

CONSTITUTION: Between substrates 3 and 4 sent sequentially from coilers 1 and 2 of two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film, a resin 6 belonging to a polyolefin system is supplied, being melted and pushed out by an extruding machine 5, for lamination. By the way, the resin 6 is prepared by mixing (A) 100 weight section of polyolefin such as PE and PP with (B) 0.01W30 weight section of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid and maleic acid and (C) 0.05W10 weight section of metallic compound such as MgO and Ca(OH)_2 and heating them to produce graft copolymer of (A) and (B). Concurrently with or just after the above-stated process, the laminate produced is supplied between an elastic roller 8 and a heat roller 7 whose surface temperature is more than the melting temperature of the polyolefin resin and



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-128435

⑬ Int. Cl.³
B 29 D 9/02
7/02

識別記号

庁内整理番号
7112-4F
7112-4F

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月4日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 積層体の製造方法

⑯ 特 願 昭54-35685

⑰ 出 願 昭54(1979)3月28日

⑱ 発 明 者 大槻章

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 石野博吉

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

⑳ 発 明 者 酒井裕

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉑ 発 明 者 土子進

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉒ 発 明 者 山唄多嘉彦

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉓ 発 明 者 吉野卓

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉔ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13
号

明 細 書

1. 発明の名称 積層体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1つはポリオレフィンフィルムである、
2つのフィルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り
出された2つの基材間に、ポリオレフィン(A)、 α 、 β -
エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物
(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフ
イン(A)に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)がグ
ラフト重合したポリオレフィン系樹脂を押出機から
溶融押出して積層すると同時にしくは直後に表面温
度が該ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上の熱ロ
ールに接触させることを特徴とする積層体の製造方
法。

2. ポリオレフィン(A)100重量部、 α 、 β -エチレン性
不飽和カルボン酸(B)0.01~30重量部および金属化
合物(C)0.05~10重量部を用いて加熱配合して得ら
れた、少なくともポリオレフィン(A)と α 、 β -エチレ
ン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト重合したポリオ

レフィン系樹脂を用いる特許請求の範囲第1項記載
の積層体の製造方法。

3. 2つの基材がポリオレフィンフィルムとプラスチ
ックフィルムで積層されたアルミニウム箔である特
許請求の範囲第1項または第2項記載の積層体の製
造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はサンドイッチラミネーションによる積層体
の製造方法に関するものであり、ポリオレフィン、 α 、
 β -エチレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を
加熱配合せしめたポリオレフィン系樹脂を用いて、積
層における熱効率が優れ、しかも高速積層が可能で、
接着強度も強い積層体の製造方法に関する。

近年、食生活の多様化、高級化ならびにインスタント
化に伴って食品包装材の需要が著しく拡大し、種々
の基材が使用されている。特に、レトルト食品として、
食品が包装されたまま高温殺菌される食品包装材の需
要が拡大している。一般の食品包装材に要求される基
本的な性質には(1)食品に直接接する場合が多く、原材
料は 性のあるものであつてはならず、衛生性のよい

素材であること、(2)食品の風味を長期間維持するためにバリアー性の良いものであること、(3)紫外線などによる食品内容の劣化、変質を防ぐために光遮断性のよいこと、(4)機械的強度が高く、耐衝撃性にも充分耐え得るものであること、(5)水分、酸、アルカリなどの耐薬品性が強いものであること、(6)ヒートシール性がよく、極めて短時間に熱圧着などの処理が可能であることなどが考えられる。以上のほかに、レトルト用食品包装材では通常100~140℃、数十秒~数十分間の高温殺菌処理が行なわれるために、更に、(1)耐熱性がよいこと、(2)種々の食品内容物を詰めて、レトルト殺菌処理を行なつても包装材に接着強度、その他の性質に劣化が見られないこと、例えば高温時の水、酸、アルカリ、油等に対して劣化が見られないことが必要である。

従つて、これらの種々の要求を単一のプラスチックフィルムまたは他の基材で満たすことは無理であり、プラスチックフィルム、アルミニウム箔等を用いた積層体(複合フィルム)を食品包装材として使用している。食品包装材の基材としてはポリオレフィン、ポリ

アミド、ポリエステル、アルミニウムが用いられるが、レトルト用食品包装材としてはバリアー性の特に優れたアルミニウム箔と衛生性に優れたポリオレフィンフィルムの構成が多く使用されている。なお、アルミニウム箔は一般にはポリエステルフィルム等と積層されている。以上、食品包装材の例を挙げて説明したが、その他の包装材、建材等の用途においても積層体の利用がなされている。

また、積層体を工業的に製造するに際し、(1)高速で製造できること、つまり0.5秒~数秒間の処理で接着させることができること、(2)高速で接着させても、積層体の接着強度が強いこと、および包装材に利用する場合、内容物を充填して保存中の接着強度低下のないこと、および(3)食品包装材が処理の結果、衛生上問題となるような抽出物を生じないことが要求される。通常の包装材の積層作業は50~100m/分の速度で行なわれており、この程度の速度で作業出来ることが望ましい。

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン等のポリオレフィンと衛生

- 3 -

性等が優れているため、食品包装材には有用な樹脂であるが、結晶性が高いこと及び無極性のために他の基材との接着性がほとんどなく、使用し難いものになっていることは周知である。この点を改良するために、これらのポリオレフィンに化学的、物理的な処理を施したり、紫外線、電子線などのエネルギー源を利用した工夫がなされている。個々の処理法について言えば、(1)硫酸-クロム酸塩等の化学的処理は加熱処理すればその効果は適確であるが、浸漬法であることに起因して作業性が劣り、又酸を使用するため反応機器に腐蝕が起こる。それ故、この方法は今日では基礎研究として、わずかに実施されているにすぎない。(2)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの α -エチレン型不飽和カルボン酸や α 、 β -エチレン型不飽和カルボン酸のエステル化合物とポリオレフィンとの共重合体をそのまま、あるいは、接着剤としてポリオレフィンと他の基材との接着剤に利用する試みもなされている。しかしながら実際には(1)非常に低い接着力しか得られないか、又例え得られたとしても(2)加熱、乾燥に時間がかかたり加圧しなければならず、また接着促

進のためにプライマーを使用する場合が多い。(3)コロナ放電処理したポリオレフィンフィルムは工業的には多用されているが、この場合も接着力の向上化には限度があり、実際には接着剤を併用している。以上の如くポリオレフィンそのものを変性又は改質して高い接着性のものにする方法は工業的に未だ実施されている例は少ない。実際には、ポリオレフィンフィルムと他の基材間で高い接着力を必要とする場合にはポリウレタン樹脂などが接着剤として多用されている。

しかしながら、ポリウレタン樹脂接着剤には次のような欠点があるとされている。(1)原材料である(ポリ)シアネート又はポリオール^(ポリ)の未反応物又は低分子物が食品内容物に移行する可能性があり衛生上の点で問題がある。(2)包装材料となる金属もしくはプラスチックフィルムなど基材間の接着力を考えた場合、実際の使用に耐える接着強度を得るためには常温で約1週間、50-60℃の加熱処理をしても日単位の熟成が必要であること。(3)ポリオレフィンと他の基材の接着の場合、接着剤部分に発泡が見られ、接着強度にバラツキが生じ、商品価値を低下させる。この様な欠点があるにもかかわらず、現在ポリオレフィン用接着剤としてはポ

- 5 -

- 6 -

リウレタン樹脂以外に実用に耐え得るものが見あたらないのが現状である。この意味で短時間処遇で接着力のある衛生性のよいポリオレフィン系樹脂の包装材か、またはポリオレフィンと他の基材を強く接着させるポリオレフィン系樹脂を用いた接着剤を使用した積層体の出現が望まれていた。

また、金属イオン架橋ポリオレフィン系樹脂を建材、包装材等の用途において、基材間を積層するために使用することも知られている。この金属イオン架橋ポリオレフィン系樹脂とは長鎖分子間がイオン結合により連結されている一種の熱可塑性樹脂（アイオノマー）として考えられ、構造的には一価または多価金属カチオンと長鎖分子中のカルボキシ基とを媒介として長鎖分子間のイオン結合を生成せしめるものである。

従来のアイオノマーの組成あるいは用途としては米国特許第 3284274 号、特公昭 52-19238 号、特開昭 48-37494 号、特公昭 47-17971 号、特開昭 49-27580 号、特開昭 48-74583 号等に示されている。

一方、積層体を得る方法として、サンドイッチラミネーションの方法も知られている。通常のサンドイ

ッチラミネーションの方法では 2 つのフィルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り出された 2 つの基材間に接着剤を押出機から溶融押出して積層し、次に冷却ロールに接触させて積層体を冷却している。この方法でアイオノマーを溶融押出して積層しても接着強度の十分なものとは得られない。従つて、別の接着強度の増大処置が必要となる。

サンドイッチラミネーションの方法は高速積層作業が行なえるため、工業上の製造ラインにおいては有用な方法であるが、単にそのまま適用したのでは接着強度の良好な積層体を得ることは難しい。

本発明はポリオレフィン(A)、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフィン(A)に α, β -エチレン性不飽和カルボン酸がグラフト反応したポリオレフィン系樹脂をサンドイッチラミネーションの方法で長尺巻取体から送り出されたポリオレフィンフィルムと他の基材とを積層するに際し、該ポリオレフィン系樹脂を押出機から溶融押出してポリオレフィンフィルムとその他の基材とを積層すると同時にしくは直接に表

- 7 -

面温度が該ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上の熱ロールに接触させることにより、サンドイッチラミネーションの高速作業性および良好な接着強度が得られることを見出したものである。

本発明に係わる基材としては 2 つの基材が用いられ、少なくとも 1 方はポリオレフィンフィルムであり、他の基材としてはポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、別種のポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルムとアルミ箔との積層フィルム、ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との積層フィルム、紙等である。これらの基材は長尺巻取体として使用される。

本発明に使用する(A)ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等であり、オレフィンを主体とし、これに他の共重合可能なモノマーを共重合させたものでもよい。また、得られた積層体をレトルト用食品包装材に使用する場合に耐熱性のあるポリオレフィンであり低圧法によつて製造される高密度ポリエチレン、低圧法によるエチレンとプロピレンとの共重合体、中圧法による高密度ポリエチレン、中圧法によるエチレ

ンとプロピレンとの共重合体、立体規則性を有するアインタタックおよびシンジオタタックポリプロピレンなど高結晶性のものを使用することが好ましい。

(B)の α, β -エチレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の 1 種もしくは 2 種以上が用いられる。この α, β -エチレン性不飽和カルボン酸はポリオレフィン 100 重量部に対して 0.01~30 重量部用いられる。0.01 重量部以下では接着に関する効果が弱く、逆に 30 重量部以上では接着に関する効果の向上が認められない。

(C)の金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硫化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。なお、食品関連分野にはマグネシウム、カルシウム、アルミニウムの金属化合物が好ましい。(C)の金属化合物はポリオレフィン(A) 100 重量部に対して 0.05~10 重量部配合される。この範囲の使用で短時間の熱ロールとの接触で高い接着力を示す。0.05 重量部以下の使用では

- 9 -

- 10 -

短時間熱ロールの接触で高い接着力を得ることはむづかしく、逆に10重量部以上の添加は接着強度の向上は認められないばかりか、該ポリオレフィン系樹脂を加熱溶解すると発泡してしまつて基材に均一に塗布できなくなるなどの問題が生じるので不適切である。

本発明に係るポリオレフィン系樹脂を(A)、(B)および(C)の加熱配合により合成するに際し、ポリブタジエン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、接着性に悪影響を及ぼさない第3成分を選ばなければならない。

本発明に係るポリオレフィン系樹脂はいくつかの方法で作ることができ、以下に示すように加熱操作等と共に混合する方法がある。好ましくは以下に示す各種方法である。

- (1) (A)、(B)の加熱混合物に(C)を添加配合する方法、
- (2) (A)と(C)の加熱混合物に、(B)を添加配合する方法、
- (3) 加熱した(A)に別に調製した(B)、(C)の加熱混合物を配合する方法、
- (4) (A)、(B)、(C)3物質を同時に混合し、加熱する方法等があげられるが、添加配合順序はこの限りではなく、

-11-

を使用することができる。例えばキシレンに上記(A)および(B)を所定量添加混合し、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)などの重合開始剤存在下ポリオレフィン(A)と~~α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)~~とをグラフト重合せしめる。

上記ベンゾイルパーオキサイド存在下(A)および(B)の混合物を加熱する場合、α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)を一度に全量を配合しておく以外に少量ずつ添加する方法もあり、後者の方が副生成物の生成が少なく、最終的に得られるポリオレフィン系樹脂の接着性は良好となる。該加熱混合は、130-134℃で30分間〜3時間の条件で行なうことができる。(A)と(B)とのグラフト重合物は十分に洗滌しておくことが望ましい。

更に金属化合物(C)を添加混合し、15〜60分間加熱する。この場合も金属化合物(C)をあらかじめ少量のメタノール、アセトン、水などで膨潤、分散させておき、樹脂溶液に均一に混合する方法をとることが望ましい。

該ポリオレフィン系樹脂は食品包装材の接着剤として使用するため、厳しい衛生性が要求される。従つて、ポリオレフィン系樹脂の合成途中または合成後の段階

加熱混合の他に、他のエネルギー源を使用した反応も可能である。以上の各種方法により本発明のポリオレフィン系樹脂は簡単に製造することができる。更に以上の4つの方法につき、溶解法及び溶媒法の2つの方法により実施することができる。

例えば、上記(1)の方法を溶解法で行う場合について述べると、~~ポリオレフィン(A)~~とα,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)を熱ロールまたは押出機を使用してポリオレフィン(A)の軟化点から10℃ないし100℃高い温度で溶解混合する。ポリオレフィン(A)の種類によつて溶解混合する時間を調節することが望ましいが、通常5〜90分間行なえば十分である。更にこの溶解混合物に金属化合物(C)を添加配合する。金属化合物(C)の添加の方法は、粒径の小さい(例えば1μ以下程度)場合はそのまま添加してもよいが、できる限り均一に混合する工夫が必要である。

一方溶媒法について言えば、この方法は未反応物を除去する場合や樹脂の着色などを避ける必要がある場合に有利である。溶媒としては一般にトルエン、キシレン、ソルベツソ(エッソ社)などの芳香族炭化水素

-12-

で、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどで十分洗滌することが望ましく、洗滌処理を行なつて得られたポリオレフィン系樹脂は接着性特に優れた性質を示すものである。

以上のようにポリオレフィン(A)100重量部に対し、α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)0.01〜30重量部、金属化合物(C)0.05〜10重量部を用いて加熱配合を行なうが、得られたポリオレフィン系樹脂は0.01〜数重量部程度α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト重合したものであり、未反応の(B)またはその付加重合生成物は接着性に悪影響を与えるものであるから、十分に除去することが望ましい。また、金属化合物(C)は必ずしもグラフトしたα,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)に対し全て架橋しているとは限らない。

以上のようにして得られたポリオレフィン系樹脂を、押出機より10μ前後の膜厚にして基材間に溶解押出する。この溶解押出と同時にしくは直後に表面温度が該ポリオレフィン樹脂系樹脂の溶解温度以上の表面温度の熱ロールに接触させる。熱ロールの表面温度は通常100〜300℃程度であるが、少なくともポリオレフィ

-13-

-14-

ン系樹脂の熔融温度以上である。ポリオレフィン系樹脂の種類、基材の種類、熱ロールでの基材の接触時間等を考慮して決める。ポリオレフィン系樹脂の熔融温度より低い表面温度では得られた積層体の接着強度が十分でない。なお、熱ロールの表面温度が300℃以上の高温では積層体に悪影響を及ぼすか、極めて短時間の接触となるため、積層体の品質にバラツキを生じ易いので、避けるべきである。

熱ロールとの接触時間は0.1~5秒間程度であり、好ましくは0.3~2秒間である。1秒間前後の接触で、熱ロールの大きさにもよるが、大体50m/分前後の作業となり、高速作業性が得られる。

熱ロールとしては回転するための動力を設けてもよく、接触により回転するものでもよい。~~要に無事造るべき方法でもよい。~~

熱ロールは熱媒体、誘電熱、誘電加熱、炭等により加熱されるが、熱ロールの表面温度が一定となる熱源であればいずれも用いることができる。熱ロールの表面温度は主としてポリオレフィン系樹脂、基材の種類、ライン速度及び接触時間に応じて変わるが、ポリエ



-15-

包装材を製造するために加工する工程9を示した断面図である。本発明では熱ロールとの接触により十分な接着強度が得られるため、直ちに後加工を施すことができる。これに対し、ポリウレタン系接着剤では積層作業そのものはある程度高速に行なえるかもしれないが積層作業後のエージングが必要となり、本発明に比し十分な接着強度を有する積層体を得るのにかなりの時間を要し、積層作業終了後、直ちに後加工をするのが不可能である。

本発明の積層体の例としてはアルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂



-17-

チレンおよびポリブテンを用いたポリオレフィン系樹脂では150~220℃程度であり、ポリプロピレンおよびプロピレン-エチレン共重合体を用いたポリオレフィン系樹脂では180~250℃程度である。

熱ロールの材質は金属製が好ましいが、耐熱性良好な材質であれば用いることができ、金属/耐熱性高分子等の積層物を用いることも可能である。ポリオレフィン系樹脂もしくは基材の一部熱ロールに移行する恐れのある場合には、熱ロールの表面をテフロン加工等の処理したものを使用するのが好ましい。

次に本発明における熱ロールの接触法につき、図面を参照しながら説明する。第1図、第2図はいずれも本発明の実施態様を示す断面図である。

フィルム状長尺巻取体1、2より順次送り出された基材3、4間に押出機5からポリオレフィン系樹脂6を溶融押出して積層すると同時にしくは直接に熱ロール7に接触させる。なお、熱ロールには弾性ロール8より押圧する。熱ロールによる接触を終えた積層体は次に巻取られる(第1図)。

第2図は熱ロールとの接触を終えた積層体を直ちに

-16-

/エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリブテンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

また、ポリオレフィン系樹脂に用いられているポリオレフィンがポリプロピレンの場合には基材のフィルムとしてポリプロピレンフィルム、エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリブテンフィルムを用い、またポリオレフィンがポリエチレンの場合には基材のフィルムとしてもポリエチレンフィルムを用いると接着性の面で好ましい結果が得られる。

次に実施例、比較例に基づき本発明を説明する。例中「部」とあるのは重量部を示す。

実施例1

ポリプロピレン(MI値10)100部にアクリル酸

-18-

20部およびキシレン 375部を窒素吹込口、温度計、攪拌を備えた1ℓの3つ口フラスコに仕込み、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら130℃に加熱する。0.1部の過酸化ベンゾイルを40部のキシレンに溶解し、90分間で滴下する。滴下終了後130℃で60分間加熱および攪拌を続ける。60分後室温まで冷却する。得られた懸濁物をろ過し、キシレンを除去した後、メチルエチルケトンで洗滌する。得られたポリプロピレン-アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸グラフト率2%)のパウダーを風乾した後、6.5部の酸化マグネシウムを混合し、押出機(エクストルーダー)を利用して、180℃にて熔融混合して得られたポリオレフィン系樹脂のペレット(熔融温度約160℃)を、更に押出機(ダイス温度240℃、樹脂温度210℃)を使用してそれぞれ50mm/分で送り出されている γ 15 μ 厚のアルミニウム箔/ポリエステル積層体のアルミニウム箔面および70 μ 厚のポリプロピレンフィルム間に10 μ の膜厚で熔融押出して積層し、直ちに表面温度180℃の熱ロールにて1秒間接触させた。

-19-

行なつた。レトルト試験直後の接着強度は表1のとおりであつた。

表 1

内容物質	水	サラダ油/水	3%酢酸水溶液
レトルト後の 接着強度 (g/15mm)	1150	1080	1030

実施例3~11

実施例1に準じて、表2に示すポリオレフィン(A)、 α,β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物(C)を用いて加熱配合したポリオレフィン系樹脂を押出機を使用して実施例1と同じ基材間に表2に示す表面温度の熱ロールに接触させた。得られた積層体の接着強度を表2に示す。但し、ポリオレフィン(A)がポリエチレンの場合、基材のポリプロピレンフィルムはポリエチレンフィルムとし、ポリブテンの場合、ポリプロピレンフィルムとする。

-21-

得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アルミニウム箔間の接着強度は100mm/分の引張速度で90°剝離を行なうと1180g/15mmとなつた。

比較例1

実施例1で用いた熱ロールの代わりに表面温度20℃の冷却ロールを用いて、他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の接着強度は50g/15mmであり、実用には耐えなない。

比較例2

実施例1で用いた熱ロールの代わりに180℃のオープンを用い、オープン中での加熱処理時間を変え、他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の接着強度を試験したところ、1秒間もしくは5秒間のオープン加熱では200g/15mm以下であり、1000g/15mm以上とするには60秒間必要であつた。

実施例2

実施例1で得られた積層体を第2図に応じて後加工し、袋状の包装材としたものに内容物質として水、サラダ油/水(1/1)および3%酢酸水溶液を別々に封入し、125℃、20分間のレトルト試験を

-20-

実施例	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリオレフィン(A)	ポリプロピレン(MI1)	ポリプロピレン(MI20)	ポリプロピレン(MI10)	ポリプロピレン(MI4)	ポリプロピレン(MI1)	ポリエチレン(MI08)	ポリエチレン(MI09)	ポリエチレン(MI02)	ポリブテン(MI2)
α,β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)	アクリル酸	アクリル酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	アクリル酸	メタクリル酸	無水マレイン酸	フマル酸	アクリル酸
金属化合物(C)	酢酸マグネシウム	酢酸アルミニウム	水酸化アルミニウム	水酸化亜鉛	水酸化カルシウム2枚	シクロヘキサン	水酸化カルシウム	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム
(A)100部に配合する割合(%)	1.3	5	0.9	2.0	1.5	0.3	6	2	1.0
(B)100部に配合する割合(%)	1.5	0.6	0.4	1.5	1	1	0.8	0.6	1
(C)100部に配合する割合(%)	2.0	1.5	1.9	2.0	1.7	1.8	2.5	2.1	2.0
表面温度(℃)	200	150	190	200	170	180	250	210	200
熱ロール	200	150	190	200	170	180	250	210	200
接触時間(秒)	0.5	1	0.5	0.2	1	2	1	2	0.5
接着強度(g/15mm)	1210	1070	1200	1240	1150	1220	1160	1090	1120

-22-

実施例12

ポリプロピレン100部に無水マレイン酸10部を及び0.1部の過酸化ベンゾイルを添加し常法により、185℃の熱ロールにて10分間溶融素練りを行なう。溶融素練り後、十分にアセトン抽出して過剰の無水マレイン酸を除去する。次にここに得られたポリプロピレン-無水マレイン酸共重合体に1.0部(ポリプロピレン100部に対する部数)の水酸化アルミニウムを加えてヘンシェルミキサーで混合する。

次にこの混合物を180℃押し出し機で熱溶融させることにより熱混合する。この際得られたポリオレフィン系樹脂のペレットを接着剤として用いて、それぞれ70mm/分で送り出されている実施例1と同じ基材間に押し出し機で10μの膜厚に溶融押し出して覆層し、直ちに表面温度220℃の熱ロール0.3秒間接触させた。得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アルミニウム箔の接着強度は1130g/15mmとなり、高い接着強度を示すことが確認された。積層体を袋を作製し、内容物として水、サラダ油/水(1:1)、3%酢酸水溶液などを封入して120℃、30分間のレトルト試験を行なつた。レトルト試験

-28-

後、該包装材料の接着強度を測定したところ、次のとおりであつた。

表 3

内容物質	水	サラダ油/水 (1/1)	3%酢酸水溶液
レトルト後の 接着強度 (単位g/15mm)	1100	1060	960

次に、4%酢酸水溶液およびA社中華合わせ調味料(醤油、大豆油、ミソ、清酒、ニンニク、ショウガ等を含む)を用いて66℃での保存試験を行ない、4%酢酸水溶液については1週間後、A社中華合わせ調味料については2週間後の接着強度を調べた。結果は表4のとおりであつた。

表 4

内容物質	4%酢酸水溶液	A社中華 合わせ調味料
接着強度	920	1040

更に包装材料の衛生性を調べた。その結果は表5のとおりである。表5にはウレタン系接着剤の比較データも示す。なお、表6の各値は2回行なつた2回の測定

4
-29-

値を示す。

表 5

溶出液	溶出条件	実施例 12	ウレタン 系接着剤
n-ヘプタン	65℃ 2時間	18.8 18.2	18.2 17.0
水	120℃ 2時間	3.1 2.9	3.3 7.8
50%アルコール 水溶液	72℃ 2時間	0.5 0.3	3.1 3.2
3%酢酸水溶液	ボイル 2時間	2.1 1.8	3.4 7.2
過マンガン酸カリ 消費量	120℃ 2時間	1.7 2.1	27.4 28.6

(単位 ppm)

上記結果に見られるように本発明のポリオレフィン系樹脂はウレタン系接着剤に比べて衛生性に優れていることが確認され、この種の特長を生かした用途にも適している。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はいずれも本発明の積層体の製造方法を示す断面図である。

5
-24-

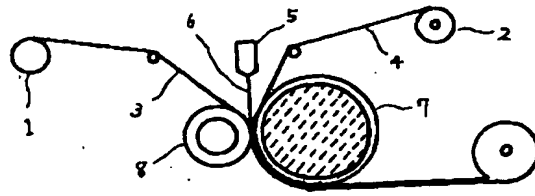
図中の符号 1、2-フィルム状長尺巻取体、3、4-基材、5-押し出し機、6-ポリオレフィン系樹脂、7-熱ロール、8-弾性ロール、9-後加工

特許出願人

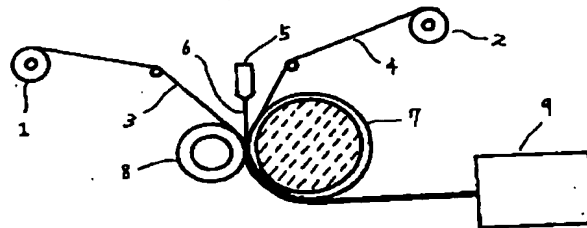
東洋インキ製造株式会社

-26-

第 1 圖



第 2 圖



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-128435

(43)Date of publication of application : 04.10.1980

(51)Int.Cl.

B29D 9/02

B29D 7/02

(21)Application number : 54-035685

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1979

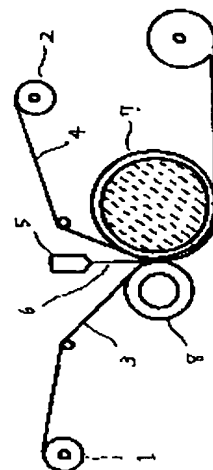
(72)Inventor : OTSUKI AKIRA
ISHINO HIROKICHI
SAKAI YUTAKA
TSUCHIKO SUSUMU
YAMASO TAKAHICO
YOSHINO TAKU

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare at high speed a laminated body with excellent adhesive strength by a method wherein a specified resin belonging to a polyolefin system is laminated between two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film.

CONSTITUTION: Between substrates 3 and 4 sent sequentially from coilers 1 and 2 of two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film, a resin 6 belonging to a polyolefin system is supplied, being melted and pushed out by an extruding machine 5, for lamination. By the way, the resin 6 is prepared by mixing (A) 100 weight section of polyolefin such as PE and PP with (B) 0.01W30 weight section of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid and maleic acid and (C) 0.05W10 weight section of metallic compound such as MgO and Ca(OH)₂ and heating them to produce graft copolymer of (A) and (B). Concurrently with or just after the above-stated process, the laminate produced is supplied between an elastic roller 8 and a heat roller 7 whose surface temperature is more than the melting temperature of the polyolefin resin and is pressed there for 0.1W5 sec.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—128435

⑮ Int. Cl.³

B 29 D 9/02
7/02

識別記号

庁内整理番号

7112—4F
7112—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 積層体の製造方法

⑯ 特 願 昭54—35685

⑰ 出 願 昭54(1979)3月28日

⑱ 発 明 者 大槻章

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 石野博吉

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

⑳ 発 明 者 酒井裕

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉑ 発 明 者 土子進

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉒ 発 明 者 山嵜多嘉彦

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉓ 発 明 者 吉野卓

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

㉔ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋二丁目3番13
号

明 細 書

1. 発明の名称 積層体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1つはポリオレフィンフィルムである、
2つのフィルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り
出された2つの基材間に、ポリオレフィン(A)、 α 、 β -
エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物
(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフ
イン(A)に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)がグ
ラフト重合したポリオレフィン系樹脂を押出機から
溶融押出して積層すると同時にしくは直後に表面温
度が該ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上の熱ロ
ールに接触させることを特徴とする積層体の製造方
法。

2. ポリオレフィン(A)100重量部、 α 、 β -エチレン性
不飽和カルボン酸(B)0.01~30重量部および金属化
合物(C)0.05~10重量部を用いて加熱配合して得ら
れた、少なくともポリオレフィン(A)と α 、 β -エチレ
ン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト重合したポリオ

レフィン系樹脂を用いる特許請求の範囲第1項記載
の積層体の製造方法。

3. 2つの基材がポリオレフィンフィルムとプラスチ
ックフィルムで積層されたアルミニウム箔である特
許請求の範囲第1項または第2項記載の積層体の製
造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はサンドイッチラミネーションによる積層体
の製造方法に関するものであり、ポリオレフィン、 α 、
 β -エチレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を
加熱配合せしめたポリオレフィン系樹脂を用いて、積
層における熱効率が優れ、しかも高速積層が可能で、
接着強度も強い積層体の製造方法に関する。

近年、食生活の多様化、高級化ならびにインスタ
ント化に伴って食品包装材の需要が著しく拡大し、種々
の基材が使用されている。特に、レトルト食品として、
食品が包装されたまま高温殺菌される食品包装材の需
要が拡大している。一般の食品包装材に要求される基
本的な性質には(1)食品に直接接する場合が多く、原材
料は毒性のあるものであつてはならず、衛生性のよい

素材であること、(2)食品の風味を長期間維持するためにはバリア性の良いものであること、(3)紫外線などによる食品内容物の劣化、変質を防ぐために光遮断性のよいこと、(4)機械的強度が高く、耐衝撃性にも充分耐え得るものであること、(5)水分、酸、アルカリなどの耐薬品性が強いものであること、(6)ヒートシール性がよく、極めて短時間に熱圧着などの処理が可能であることなどが考えられる。以上のほかに、レトルト用食品包装材では通常100~140℃、数十秒~数十分間の高温殺菌処理が行なわれるために、更に、(1)耐熱性がよいこと、(2)種々の食品内容物を詰めて、レトルト殺菌処理を行なつても包装材に接着強度、その他の性質に劣化が見られないこと、例えば高温時の水、酸、アルカリ、油等に対して劣化が見られないことが必要である。

従つて、これらの種々の要求を単一のプラスチックフィルムまたは他の基材で満たすことは無理であり、プラスチックフィルム、アルミニウム箔等を用いた積層体(複合フィルム)を食品包装材として使用している。食品包装材の基材としてはポリオレフィン、ポリ

アミド、ポリエステル、アルミニウムが用いられるが、レトルト用食品包装材としてはバリア性の特に優れたアルミニウム箔と衛生性に優れたポリオレフィンフィルムの構成が多く使用されている。なお、アルミニウム箔は一般にはポリエステルフィルム等と積層されている。以上、食品包装材の例を挙げて説明したが、その他の包装材、塗材等の用途においても積層体の利用がなされている。

また、積層体を工業的に製造するに際し、(1)高速で製造できること、つまり0.5秒~数秒間の処理で接着させることができること、(2)高速で接着させても、積層体の接着強度が強いこと、および包装材に利用する場合、内容物を充填して保存中の接着強度低下のないこと、および(3)食品包装材が処理の結果、衛生上問題となるような抽出物を生じないことが要求される。通常の包装材の積層作業は50~100m/分の速度で行なわれており、この程度の速度で作業出来ることが望ましい。

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン等のポリオレフィンと衛生

- 3 -

- 4 -

性等が優れているため、食品包装材には有用な樹脂であるが、結晶性が高いこと及び無極性のために他の基材との接着性がほとんどなく、使用し難いものになつてゐることは周知である。この点を改良するために、これらのポリオレフィンに化学的、物理的な処理を施したり、紫外線、電子線などのエネルギー源を利用した工夫がなされている。個々の処理法について言えば、(1)硫酸-クロム酸等の化学的処理は加熱処理すればその効果は顕著であるが、湿式法であることに起因して作業性が劣り、又酸を使用するため反応機器に腐蝕が起こる。それ故、この方法は今日では基礎研究として、わずかに実施されているにすぎない。(2)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの α -エチレン系不飽和カルボン酸や α - β -エチレン系不飽和カルボン酸のエステル化合物とポリオレフィンとの共重合体をそのまま、あるいは、接着剤としてポリオレフィンと他の基材との接着剤に利用する試みもなされている。しかしながら実際には(1)非常に低い接着力しか得られないか、又(2)得られたとしても(3)加熱、乾燥に時間がかかったり加圧しなければならず、また接着促

進のためにプライマーを使用する場合が多い。(3)コロナ放電処理したポリオレフィンフィルムは工業的には多用されているが、この場合も接着力の向上化には限度があり、実際には接着剤を併用している。以上の如くポリオレフィンそのものを変性又は改質して高い接着性のものにする方法は工業的に未だ実施されている例は少ない。実際には、ポリオレフィンフィルムと他の基材間で高い接着力を必要とする場合にはポリウレタン樹脂などが接着剤として多用されている。

しかしながら、ポリウレタン樹脂接着剤には次のような欠点があるとされている。(1)原材料であるポリシアンレート又はポリオール^{ポリ}の未反応物又は低分子物が食品内容物に移行する可能性があり衛生上の点で問題が残る。(2)包装材料となる金属もしくはプラスチックフィルムなど基材間の接着力を考えた場合、実際の使用に耐える接着強度を得るためには常温で約1週間、50~60℃の加熱処理をしても日単位の熟成が必要であること。(3)ポリオレフィンと他の基材の接着の場合、接着剤部分に発泡が見られ、接着強度にバラツキが生じ、商品価値を低下させる。この様な欠点があるにもかかわらず、現在ポリオレフィン用接着剤としてはポ

- 5 -

- 6 -

リウレタン樹脂以外に実用に耐え得るものが見あたらないのが現状である。この意味で短時間処理で接着力のある衛生性のよいポリオレフィン系樹脂の包装材か、またはポリオレフィンと他の基材を強く接着させるポリオレフィン系樹脂を用いた接着剤を使用した積層体の出現が望まれていた。

また、金属イオン架橋ポリオレフィン系樹脂を建材、包装材等の用途において、基材間を積層するために使用することも知られている。この金属イオン架橋ポリオレフィン系樹脂とは長鎖分子間がイオン結合により連結されている一種の熱可塑性樹脂(アイオノマー)として考えられ、構造的には一個または多価金属カチオンと長鎖分子中のカルボキシル基とを媒介として長鎖分子間のイオン結合を生成せしめるものである。

従来のアイオノマーの組成あるいは用途としては米国特許第3264274号、特公昭52-19238号、特開昭48-37494号、特公昭47-17971号、特開昭49-27580号、特開昭48-74583号等に示されている。

一方、積層体を得る方法として、サンドイッチラミネーションの方法も知られている。通常のサンドイ

ッチラミネーションの方法では2つのフィルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り出された2つの基材間に接着剤を押出機から溶融押出して積層し、次に冷却ロールに接触させて積層体を得ている。この方法でアイオノマーを溶融押出して積層しても接着強度の十分なものは得られない。従つて、別の接着強度の増大処置が必要となる。

サンドイッチラミネーションの方法は高速積層作業が行なえるため、工業上の製造ラインにおいては有用な方法であるが、単にそのまま適用したのでは接着強度の良好な積層体を得ることは難かしい。

本発明はポリオレフィン(A)、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフィン(A)に α, β -エチレン性不飽和カルボン酸がグラフト反応したポリオレフィン系樹脂をサンドイッチラミネーションの方法で長尺巻取体から送り出されたポリオレフィンフィルムと他の基材とを積層するに際し、該ポリオレフィン系樹脂を押出機から溶融押出してポリオレフィンフィルムとその他の基材とを積層すると同時にしくは直接に表

- 7 -

- 8 -

面温度が該ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上の熱ロールに接触させることにより、サンドイッチラミネーションの高速作業性および良好な接着強度が得られることを見い出したものである。

本発明に係わる基材としては2つの基材が用いられ、少なくとも一方はポリオレフィンフィルムであり、他の基材としてはポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、別種のポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルムとアルミ箔との積層フィルム、ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との積層フィルム、紙等である。これらの基材は長尺巻取体として使用される。

本発明に使用する(A)ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等であり、オレフィンを主体とし、これに他の共重合可能なモノマーを共重合させたものでもよい。また、得られた積層体をレトルト用食品包装材に使用する場合には耐熱性のあるポリオレフィンであり低圧法によつて製造される高密度ポリエチレン、低圧法によるエチレンとプロピレンとの共重合体、中圧法による高密度ポリエチレン、中圧法によるエチレ

ンとプロピレンとの共重合体、立体規則性を有するアイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレンなど高結晶性のものを使用することが好ましい。

(B)の α, β -エチレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の1種もしくは2種以上が用いられる。この α, β -エチレン性不飽和カルボン酸はポリオレフィン100重量部に対して0.01~30重量部用いられる。0.01重量部以下では接着に関する効果が弱く、逆に30重量部以上では接着に関する効果の向上が認められない。

(C)の金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。なお、食品関連分野にはマグネシウム、カルシウム、アルミニウムの金属化合物が好ましい。(C)の金属化合物はポリオレフィン(A)100重量部に対して0.05~10重量部配合される。この範囲の使用で短時間の熱ロールとの接触で高い接着力を示す。0.05重量部以下の使用では

- 9 -

- 10 -

短時間熱ロールの接触で高い接着力を得ることはむづかしく、逆に10重量部以上の添加は接着強度の向上は認められないばかりか、該ポリオレフィン系樹脂を加熱溶解すると発泡してしまつて基材に均一に塗布できなくなるなどの問題が生じるので不適切である。

本発明に係わるポリオレフィン系樹脂を(A)、(B)および(C)の加熱配合により合成するに際し、ポリブタジエン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、¹接着性²に悪影響を及ぼさない第3成分を選ばなければならない。

本発明に係わるポリオレフィン系樹脂はいくつかの方法で作ることができ、以下に示すように加熱操作等と共に混合する方法がある。好ましくは以下に示す各種方法である。

- (1) (A)、(B)の加熱混合物に(C)を添加配合する方法、
- (2) (A)と(C)の加熱混合物に、(B)を添加配合する方法、
- (3) 加熱した(A)に別に調製した(B)、(C)の加熱混合物を配合する方法、
- (4) (A)、(B)、(C)3物質を同時に混合し、加熱する方法等があげられるが、添加配合順序はこの限りではなく、

-11-

を使用することができる。例えばキシレンに上記(A)および(B)を所定量添加混合し、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)などの重合開始剤存在下ポリオレフィン(A)と^(α,β-エチレン性不飽和カルボン酸)とをグラフト重合せしめる。

上記ベンゾイルパーオキサイド存在下(A)および(B)の混合物を加熱する場合、α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)を一度に全量を配合しておく以外に少量づつ添加する方法もあり、後者の方が副生成物の生成が少なく、最終的に得られるポリオレフィン系樹脂の接着性は良好となる。該加熱混合は、130-134℃で30分間〜3時間の条件で行なうことができる。(A)と(B)とのグラフト重合物は十分に洗滌しておくことが望ましい。

更に金属化合物(C)を添加混合し、15〜60分間加熱する。この場合も金属化合物(C)をあらかじめ少量のメタノール、アセトン、水などで膨潤、分散させておき、樹脂溶液に均一に混合する方法をとることが望ましい。

該ポリオレフィン系樹脂は食品包装材の接着剤として使用するため、厳しい衛生性が要求される。従つて、ポリオレフィン系樹脂の合成途中または合成後の段階

-13-

加熱混合の他に、他のエネルギー源を使用した反応も可能である。以上の各種方法により本発明のポリオレフィン系樹脂は簡単に製造することができる。更に以上の4つの方法につき、溶融法及び溶媒法の2つの方法により実施することができる。

例えば、上記(1)の方法を溶融法で行う場合について述べると、~~ポリオレフィン(A)~~とα,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)を熱ロールまたは押出機を使用してポリオレフィン(A)の軟化点から10℃ないし100℃高い温度で溶融混合する。ポリオレフィン(A)の種類によつて溶融混合する時間を調節することが望ましいが、通常5〜90分間行なえば十分である。更にこの溶融混合物に金属化合物(C)を添加配合する。金属化合物(C)の添加の方法は、粒径の小さい(例えば1μ以下程度)場合はそのまま添加してもよいが、できる限り均一に混合する工夫が必要である。

一方溶媒法について言えば、この方法は未反応物を除去する場合や樹脂の着色などを避ける必要がある場合に有利である。溶媒としては一般にトルエン、キシレン、ソルベツソ(エッソ社)などの芳香族炭化水素

-12-

で、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどで十分洗滌することが望ましく、洗滌処理を行なつて得られたポリオレフィン系樹脂は接着性等に優れた性質を示すものである。

以上のようにポリオレフィン(A)100重量部に對し、α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)0.01〜30重量部、金属化合物(C)0.05〜10重量部を用いて加熱配合を行なうが、得られたポリオレフィン系樹脂は0.01〜数重量部程度α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト重合したものであり、未反応の(B)またはその付加重合生成物は接着性に悪影響を与えるものであるから、十分に除去することが望ましい。また、金属化合物(C)は必ずしもグラフトしたα,β-エチレン性不飽和カルボン酸に對し全て架橋しているとは限らない。

以上のようにして得られたポリオレフィン系樹脂を押出機より10μ前後の膜厚にして基材間に溶融押出する。この溶融押出と同時にしくは直後に表面温度が該ポリオレフィン樹脂系樹脂の溶融温度以上の表面温度の熱ロールに接触させる。熱ロールの表面温度は通常100〜300℃程度であるが、少なくともポリオレフィ

-14-

ン系樹脂の熔融温度以上である。ポリオレフィン系樹脂の種類、基材の種類、熱ロールでの基材の接触時間等を考慮して決める。ポリオレフィン系樹脂の熔融温度より低い表面温度では得られた積層体の接着強度が十分でない。なお、熱ロールの表面温度が300℃以上の高温では積層体に悪影響を及ぼすか、極めて短時間の接触となるため、積層体の品質にバラツキを生じ易いので、避けなければならない。

熱ロールとの接触時間は0.1~5秒間程度であり、好ましくは0.3~2秒間である。1秒間前後の接触で、熱ロールの大きさにもよるが、大体50m/分前後の作業となり、高速作業性が得られる。

熱ロールとしては回転するための動力を設けてもよく、接触により回転するものでもよい。~~更に熱源として電熱、誘電加熱、炎等により加熱されるが、熱ロールの表面温度が一定となる熱源であればいずれも用いることができる。熱ロールの表面温度は主としてポリオレフィン系樹脂、基材の種類、ライン速度及び接触時間に依りて変わるが、ポリエ~~

熱ロールは熱媒体、電熱、誘電加熱、炎等により加熱されるが、熱ロールの表面温度が一定となる熱源であればいずれも用いることができる。熱ロールの表面温度は主としてポリオレフィン系樹脂、基材の種類、ライン速度及び接触時間に依りて変わるが、ポリエ



-15-

包装材を製造するために加工する工程9を示した断面図である。本発明では熱ロールとの接触により十分な接着強度が得られるため、直ちに後加工を施すことができる。これに対し、ポリウレタン系接着剤では積層作業そのものはある程度高速に行なえるかもしれないが積層作業後のエージングが必要となり、本発明に比し十分な接着強度を有する積層体を得るのにかなりの時間を要し、積層作業終了後、直ちに後加工をするのが不可能である。

本発明の積層体の例としてはアルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂

-17-

アレンおよびポリブテンを用いたポリオレフィン系樹脂では150~220℃程度であり、ポリプロピレンおよびプロピレン-エチレン共重合体を用いたポリオレフィン系樹脂では180~250℃程度である。

熱ロールの材質は金属製が好ましいが、耐熱性良好な材質であれば用いることができ、金属/耐熱性高分子等の積層物を用いることも可能である。ポリオレフィン系樹脂もしくは基材の一部熱ロールに移行する恐れのある場合には、熱ロールの表面をテフロン加工等の処理したものを使用するのが好ましい。

次に本発明における熱ロールの接触法につき、図面を参照しながら説明する。第1図、第2図はいずれも本発明の実施態様を示す断面図である。

フィルム状長尺巻取体1、2より順次送り出された基材3、4間に押出機5からポリオレフィン系樹脂6を溶融押出して積層すると同時にしくは直後に熱ロール7に接触させる。なお、熱ロールには弾性ロール8より押圧する。熱ロールによる接触を終えた積層体は次に巻取られる(第1図)。

第2図は熱ロールとの接触を終えた積層体を直ちに

-16-

/エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリブテンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

また、ポリオレフィン系樹脂に用いられているポリオレフィンがポリプロピレンの場合には基材のフィルムとしてポリプロピレンフィルム、エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリブテンフィルムを用い、またポリオレフィンがポリエチレンの場合には基材のフィルムとしてもポリエチレンフィルムを用いると接着性の面で好ましい結果が得られる。

次に実施例、比較例に基づき本発明を説明する。例中「部」とあるのは重量部を示す。

実施例1

ポリプロピレン(MI値10)100部にアクリル酸

-18-

20部およびキシレン 375部を密塞吹込口、温度計、攪拌棒を備えた1ℓの8つ口フラスコに仕込み、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら130℃に加熱する。0.1部の過酸化ベンゾイルを40部のキシレンに溶解し、90分間で滴下する。滴下終了後130℃で60分間加熱および攪拌を続ける。60分後室温まで冷却する。得られた懸濁物をろ過し、キシレンを除去した後、メチルエチルケトンで洗滌する。得られたポリプロピレン-アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸グラフト率2%)のペウダーを風乾した後、65部の酸化マグネシウムを混合し、押出機(エクストルーダー)を利用して、180℃にて熔融混合して得られたポリオレフィン系樹脂のペレット(熔融温度約160℃)を、更に押出機(ダイス温度240℃、樹脂温度210℃)を使用してそれぞれ50mm/分で送り出されている χ 15μ厚のアルミニウム箔/ポリエステル積層体のアルミニウム箔面および70μ厚のポリプロピレンフィルム間に10μの膜厚で熔融押出して積層し、直ちに表面温度180℃の熱ロールに1秒間接触させた。

-19-

行なつた。レトルト試験直後の接着強度は表1のとおりであつた。

表 1

内容物質	水	サラダ油/水	3%酢酸水溶液
レトルト後の - 接着強度 (g/15mm)	1150	1080	1030

実施例3~11

実施例1に準じて、表2に示すポリオレフィン(A)、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物(C)を用いて加熱配合したポリオレフィン系樹脂を押出機を使用して実施例1と同じ基材間に表2に示す表面温度の熱ロールに接触させた。得られた積層体の接着強度を表2に示す。但し、ポリオレフィン(A)がポリエチレンの場合、基材のポリプロピレンフィルムはポリエチレンフィルムとし、ポリブテンの場合、ポリプロピレンフィルムとする。

-21-

得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アルミニウム箔間の接着強度は100mm/分の引張速度で90°剝離を行なうと1180g/15mmとなつた。

比較例1

実施例1で用いた熱ロールの代わりに表面温度20℃の冷却ロールを用いて、他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の接着強度は50g/15mmであり、実用には耐えない。

比較例2

実施例1で用いた熱ロールの代わりに180℃のオープンを用い、オープン中での加熱処理時間を変え、他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の接着強度を試験したところ、1秒間もしくは5秒間のオープン加熱では200g/15mm以下であり、1000g/15mm以上とするには60秒間必要であつた。

実施例2

実施例1で得られた積層体を第2図に応じて後加工し、袋状の包装材料としたものに内容物質として水、サラダ油/水(1/1)および3%酢酸水溶液を別々に封入し、125℃、20分間のレトルト試験を

-20-

表 2

実施例	ポリオレフィン(A)	α, β -エチレン性不飽和カルボン酸(B)	金属化合物(C)	熱ロール	接着強度(g/15mm)
3	ポリプロピレン(MI1)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	150℃	1210
4	ポリプロピレン(MI20)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	160℃	1070
5	ポリプロピレン(MI10)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	190℃	1200
6	ポリプロピレン(MI1)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	200℃	1240
7	ポリプロピレン(MI1)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	170℃	1150
8	ポリプロピレン(MI10)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	180℃	1220
9	ポリプロピレン(MI9)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	250℃	1160
10	ポリプロピレン(MI2)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	210℃	1090
11	ポリプロピレン(MI2)	アクリル酸	酢酸マグネシウム	200℃	1120
比較例1	ポリプロピレン	アクリル酸	酢酸マグネシウム	20℃	50
比較例2	ポリプロピレン	アクリル酸	酢酸マグネシウム	180℃	200

-22-

実施例12

ポリプロピレン100部に無水マレイン酸10部を及び0.1部の過酸化ベンゾイルを添加し常法により、185℃の熱ロールにて10分間溶融練りを行なう。溶融練り後、十分にアセトン抽出して過剰の無水マレイン酸を除去する。次にここに得られたポリプロピレン-無水マレイン酸共重合体に1.0部(ポリプロピレン100部に対する部数)の水酸化アルミニウムを加えてヘンシエルミキサーで混合する。

次にこの混合物を180℃押し出し機で熱溶融させることにより熱混合する。この際得られたポリオレフィン系樹脂のペレットを接着剤として用いて、それぞれ70mm/分で送り出されている実施例1と同じ基材間に押出機で10μの膜厚に溶融押出して積層し、直ちに表面温度220℃の熱ロール0.8秒間接触させた。得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アルミニウム箔の接着強度は1130g/15mmとなり、高い接着強度を示すことが確認された。積層体を袋を作製し、内容物として水、サラダ油/水(1:1)、3%酢酸水溶液などを封入して120℃、30分間のレトルト試験を行なった。レトルト試験

-25-

後、該包装材の接着強度を測定したところ、次のとおりであった。

表 3

内容物質	水	サラダ油/水 (1/1)	3%酢酸水溶液
レトルト後の 接着強度 (単位g/15mm)	1100	1060	960

次に、4%酢酸水溶液およびA社中華合わせ調味料(醤油、大豆油、ミソ、清酒、ニンニク、シソ、^(120℃、30分間レトルト試験を行なった後)ガ等を含む)を用いて166℃での保存試験を行ない、4%酢酸水溶液については1週間後、A社中華合わせ調味料については2週間後の接着強度を調べた。結果は表4のとおりであった。

表 4

内容物質	4%酢酸水溶液	A社中華 合わせ調味料
接着強度	920	1040

更に包装材の衛生性を調べた。その結果は表5のとおりである。表5にはウレタン系接着剤の比較データも示す。なお、表6の各値は2回行なった2回の測定

-25-

値を示す。

表 5

溶出液	溶出条件	実施例12	ウレタン系接着剤
n-ヘプタン	65℃ 2時間	18.8 18.2	18.2 17.0
水	120℃ 2時間	8.1 2.9	8.3 7.8
50%アルコール水溶液	72℃ 2時間	0.5 0.3	3.1 3.2
3%酢酸水溶液	60℃ 2時間	2.1 1.8	8.4 7.2
過マンガン酸カリ消費量	120℃ 2時間	1.7 2.1	27.4 28.6

(単位 ppm)

上記結果に見られるように本発明のポリオレフィン系樹脂はウレタン系接着剤に比べて衛生性に優れていることが確認され、この種の特長を生かした用途にも適している。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はいずれも本発明の積層体の製造方法を示す断面図である。

-24-

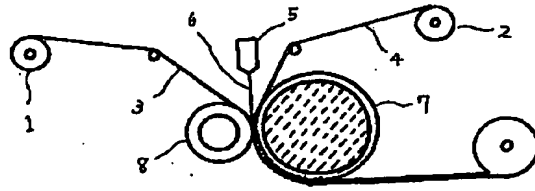
図中の符号 1、2-フィルム状長尺巻取体、3、4-基材、5-押出機、6-ポリオレフィン系樹脂、7-熱ロール、8-弾性ロール、9-後加工

特許出願人

東洋インキ製造株式会社

-26-

第 1 圖



第 2 圖

